

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of: : Docket: 2002DE434
Dennis MILLER, et al. :
Serial No.: to be assigned :
Filed: October 7, 2003 :
For: Homogeneous Microemulsion Comprising Polyethylene Glycol

TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPY

Mail Stop: Patent Application
Commissioner for Patents
P. O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

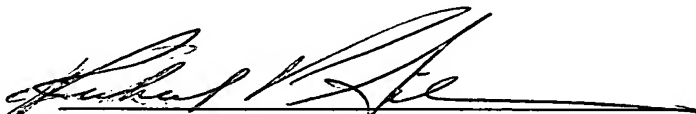
Dear Sir:

In accordance with 35 U.S.C. 119 and the International Convention, the priority and benefit of the filing date of the following foreign patent application mentioned in the declaration of this application is hereby claimed:

Country:	Germany
Application No.	102 46 706.4
Filing Date:	07 October 2002

The certified copy of the above-mentioned patent application is attached.

Respectfully submitted,


Richard P. Silverman, Reg. No. 36,277

(CUSTOMER NUMBER 25,255)

Clariant Corporation
Industrial Property Department
4000 Monroe Road
Charlotte, North Carolina 28205
Direct Dial: 704/331-7156
Facsimile: 704/331-7707

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 46 706.4

Anmeldetag: 07. Oktober 2002

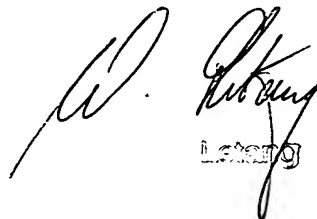
Anmelder/Inhaber: Clariant GmbH,
Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung: Homogene Mikroemulsion enthaltend Poly-
ethylenglykol

IPC: B 01 F, B 01 J, A 61 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 04. September 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag



Beschreibung

5 Homogene Mikroemulsion enthaltend Polyethylenglykol

Die vorliegende Erfindung betrifft eine homogene, durchscheinende Mikroemulsion, die Polyethylenglykol enthält.

10 Das Phasenverhalten von Kohlenwasserstoff/Tensid/Wasser-Systemen ist Gegenstand zahlloser Untersuchungen. Durch geeignete Auswahl der einzelnen Komponenten lassen sich Mikroemulsionen erhalten, bei denen größere Mengen an Kohlenwasserstoff im wässrigen Medium solubilisiert sind. Derartige Mikroemulsionen sind durchscheinend, womit die Begriffe transparent oder
15 transluzent synonym zusammengefasst sind und werden beispielsweise beschrieben in

- H.G. Hauthal und K. Quitsch "Neues über Mikroemulsionen", Z. Chem., 30, 274 - 281 (1990).

20

Ähnliche Phänomene wie bei den Mikroemulsionen werden auch bei einigen anderen nicht-polaren Flüssigkeiten beobachtet. In der Literatur wird die nicht-polare Flüssigkeit allgemein mit dem Begriff "Öl" oder „Ölphase“ umschrieben.

In der Praxis ist die Formulierung einer Mikroemulsion oft schwierig. Für die Bildung
25 der Mikroemulsion muss das Tensid für das jeweilige System optimiert werden. Das geschieht z.B., indem man die Länge der Polyethylenoxidskette eines Oxethylats verändert. Weiter muss eine ausreichende Menge an Tensid vorhanden sein, um das Öl zu solubilisieren. Je größer die Ölmoleküle sind, umso schwieriger ist es, eine Mikroemulsion zu formulieren. Je nach Zusammensetzung kann die Zugabe eines
30 kurzkettigen Amphiphils (Cotensid) wie z.B. Butanol notwendig sein. Schließlich sind manche Formulierungen nur über einen beschränkten Temperaturbereich stabil.

Überraschend wurde gefunden, dass durch den vollständigen oder teilweisen Ersatz des Wassers durch Polyethylenglykol (PEG) die Bildung einer Mikroemulsion ermöglicht oder zumindest erleichtert werden kann.

Die Erfindung betrifft daher eine Mikroemulsion der eingangs genannten Gattung,
 5 deren Kennzeichenmerkmal darin zu sehen ist, dass sie folgende Bestandteile enthält:

- a) 1 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 50 Gew.-% einer wasserunlöslichen Flüssigkeit;
- 10 b) 1 bis 98 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%, eines Polyethylenglykols;
- c) 0 bis 97 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 60 Gew.-%, Wasser; und
- d) 1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 15 Gew.-%, eines Tensids mit der allgemeinen chemischen Formel:



in der R für einen Alky- oder Alkenylrest mit 8 bis 22 C-Atomen steht, vorzugsweise mit 12 bis 18 C-Atomen, oder für einen Alkylphenol- oder Polyalkylphenolrest mit 4 bis 16 Alkyl-C-Atomen,

20 in der R' für H oder CH₃ oder eine Mischung davon steht, vorzugsweise für H,

und in der n = eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 20 ist,

25 wobei alle Angaben in Gew.-% bezogen sind auf das Gesamtgewicht der Mikroemulsion.

In der erfindungsgemäßen Mikroemulsion wird die Mindestmenge an Tensid, Komponente d), soweit wie möglich reduziert, zusätzlich ist die Zugabe eines
 30 Cotensids, eines kurzkettigen Alkohols, nicht nötig. Der Vorteil des Einsatzes von PEG kann auch darin bestehen, dass die Mikroemulsion über einen breiteren HLB-Bereich (= Hydrophilic/Lipophilic Balance Value) des Tensids gebildet wird, wodurch eine wesentlich größere Freiheit bei der Ausarbeitung der Formulierung entsteht.

Polyethylenglykole, die für die erfindungsgemäße Mikroemulsion als Komponente b) geeignet sind, besitzen bevorzugt eine mittlere Molmasse im Bereich von 150 bis 35 000 g/mol, bevorzugt von 200 bis 800 g/mol, gemessen durch Bestimmung der OH-Zahlen von 600 bis 1 mg KOH/g, Vorzugsbereich: 591 bis 134 mg KOH/g.

- 5 Bei den Tensiden, die für die erfindungsgemäße Mikroemulsion als Komponente d) geeignet sind, kann es sich um nicht-ionische, kationische, anionische und/oder amphotere Tenside handeln.

Bei den nicht-ionischen Tensiden handelt es sich bevorzugt um

- 10 Fettalkoholethoxylate, Dimethylaminoxide, ethoxylierte Rizinusöle, Alkylpolyglucoside, Fettsäuresorbitolester, Fettsäurepolyglycerolester, ethoxylierte Fettsäurepolyglycerolester, Fettsäuremonoethanolamidethoxylate, Glycerinmono- und -diestern von Fettsäuren und/oder Phosphorsäuretriester.

- 15 Ebenfalls bevorzugt als nicht-ionische Tenside sind (C₈-C₂₂)-Alkyl- oder Alkenylethoxylate mit 2 bis 20 Ethylenoxidgruppen.

Bei den anionischen Tensiden handelt es sich bevorzugt um

- 20 Phosphorsäuremonoester, Phosphorsäurediester, Alkylsulfate, Alkylethersulfate, bevorzugt Natriumlaurethsulfat, Alkylamidopolyglykoethersulfate, Alkylpolyglykoethercarboxyate, Alkylpolyglykoethersulphosuccinate und/oder Fettsäureisethionate.

Bei den amphoteren Tensiden handelt es sich bevorzugt um Acylglutamate,

- 25 Alkylamidopropylbetaine, bevorzugt Cocoamidopropylbetain, Fettsäuremethyltauride, Fettsäuresarcoside und/oder Amphoacetate.

In einer besonderen Ausführungsform handelt es sich bei den Tensiden um Betaine, Alkylethersulfate oder Mischungen aus diesen.

30

Als wasserunlösliche Flüssigkeit, die für die erfindungsgemäße Mikroemulsion als Komponente a) geeignet ist, eignen sich bevorzugt Mineralöle, Polydecene, Triglyceride, z.B. Capric/Caprylic Triglyceride, natürliche Öle, z.B. Orangenöl, und/oder Ester, bevorzugt Stearate, Palmitate und Myristate.

Die wasserunlösliche Flüssigkeit der Komponente a) ist bevorzugt in der erfindungsgemäßen Mikroemulsion mit einem Solubilisierungsgrad S von größer oder gleich 0,8, bevorzugt größer oder gleich 1,5, solubilisiert. Bei dem Solubilisierungsgrad S handelt es sich um das Volumenverhältnis der Komponente a) zu dem Tensid der Komponente d).

In einer besonderen Ausführungsform kann die Mikroemulsion noch zusätzlich polare organische Verbindungen, bevorzugt Hydroxyverbindungen und/oder Polyhydroxyverbindungen, besonders bevorzugt Glycerin, Propylenglykol, Ethanol, Hexylenglykol und/oder Isopropanol in jeweils geeigneten Mengen enthalten.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform kann die Mikroemulsion noch wasserlösliche und/oder öllösliche, bevorzugt verschiedenfarbige, Farbstoffe enthalten. Hierdurch lassen sich vorteilhafte optische Effekte ästhetischer Art erzielen.

Die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen eignen sich besonders für Kosmetik- und Haushaltsformulierungen. Ein besonderer Vorteil dabei ist, dass Polyethylenglykol im Gegensatz zu manchen anderen Cotensiden weder toxisch noch feuergefährlich ist.

Im Bereich der Kosmetik haben die Mikroemulsionen folgende Anwendungen:

- Badeöle oder Duschgele mit rückfettender Wirkung;
- Spezielle Hautpflegemittel;
- Solubilisierung von Wirkstoffen, z.B. in Sonnenschutzmitteln.

Kosmetische Formulierungen können auch je nach Anwendungszweck noch weitere Bestandteile, wie z.B. pflanzliche Extrakte, Vitamine, Antioxidantien, Hydroxycarbonsäuren, Fettalkohole, Allantoin, Verdicker oder Konsistenzgeber, organische oder anorganische UV-Absorber, Parfüm, Konservierungsstoffe, Farbstoffe, Perlglanzmittel, kationische Polymere, Organosilikone, (z.B. Caprylyl Trimethicone, Phenyltrimethicone) und pH-Regulatoren enthalten.

Die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen sind auch als Reinigungsmittel geeignet, z.B. für besonders hartnäckigen Schmutz an harten Oberflächen, oder für die Vorbehandlung von Flecken vor der Wäsche von Kleidungsstücken.

Reinigungsmittel enthalten, je nach Anwendungszweck, weitere Bestandteile, wie z.B. Natriumcitrat, Zeolithe, anorganische Phosphate, Komplexmittel, Abrasivstoffe, Polyacrylsäuren und deren Salze, Farbschutzadditive, Säuren bzw. Laugen, Triethanolamin, Elektrolyte, optische Aufheller, Verdicker, Parfüm, Farbstoffe, Konservierungsmittel, Lösemittel, Enzyme, Desinfektionsmittel und Entschäumer.

Weitere Anwendungen der erfindungsgemäßen Mikroemulsionen sind:

- Solubilisierung von Wirkstoffen in pharmazeutischen und agrochemischen Formulierungen;
- Spezielle Lösungsmedien für die präparative und analytische Chemie.

Bei manchen technischen Anwendungen möchte man mit möglichst wenig Tensid möglichst viel Öl in die Mikroemulsion einbringen. Das maximale Volumenverhältnis Öl zu Tensid, das definiert ist als Solubilisierungsgrad S des Öls, kann man als Maß für die Wirksamkeit des Tensids nehmen. S hängt unter anderem von der chemischen Zusammensetzung des Öls ab. Diese Betrachtungsweise ist aber nur dann angebracht, wenn das Volumen des Öls geringer ist als das Volumen der polaren Flüssigkeit (hier PEG-Wasser-Gemisch).

Das Herstellen der erfindungsgemäßen Mikroemulsion kann vorteilhaft durch einfaches Mischen der einzelnen Komponenten a), b), ggf. c) und d) erfolgen. Das thermodynamische Gleichgewicht der Mikroemulsion stellt sich nach dem Mischen von selbst ein.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die hydrophilen Komponenten (Polyethylenglykole, Wasser, wasserlösliche Farbstoffe etc.), einschließlich der Tenside, miteinander vermischt. Separat davon werden die hydrophoben,

wasserunlöslichen Komponenten (Öle, öllösliche Farbstoffe etc.) miteinander vermischt. Anschließend werden die hydrophile Mischung und die hydrophobe Mischung miteinander vermischt.

5 Ausführungsbeispiele

Beispiele 1 und 2 zeigen erfindungsgemäße Mikroemulsionen.

"Oleth-5", "Oleth-8" und "Oleth-10" sind die INCI-Bezeichnungen (INCI =

10 International Nomenclature of Cosmetic Ingredients) für Oleylalkoholpolyglykoether mit 5 oder 8 oder 10 Mol Ethylenoxid.

PEG-8 ist die INCI-Bezeichnung für Polyethylenglykol mit mittlerer Molmasse von 400. Alle Mengenangaben sind in Gew.-%.

15 Tabelle 1

Beispiel 1		Beispiel 2	
Komponente	Gew.-%	Komponente	Gew.-%
Paraffinöl	38,6	Dekan	36,9
Oleth-5	6,5	Oleth-8	10,1
Oleth-8	6,5	Oleth-10	1,4
PEG-8	19,4	PEG-8	20,6
Wasser	29,0	Wasser	30,9
Aussehen	Homogene transparente Flüssigkeit	Aussehen	Homogene transparente Flüssigkeit

Die Zusammensetzungen der vorstehend aufgeführten Beispiele 1 und 2 wurden in Volumenanteile umgerechnet, damit man die Effektivität des Tensids genauer

20 beurteilen kann. Das Ergebnis ist nachfolgend in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

Komponente	Beispiel 1	Beispiel 2
	Vol %	Vol %
Öl	43,7	44,7
Polare Flüssigkeit (PEG/Wasser)	43,7	44,7
Tensid	12,6	10,6

Im Falle von Beispiel 2 wurde in zusätzlichen Versuchen der EO-Grad
 5 (= Ethoxylierungsgrad) variiert, indem das Verhältnis von Oleth-8 : Oleth-10 bzw.
 Oleth-5 : Oleth-8 geändert wurde. Das Phasenverhalten wurde auch bei
 verschiedenen Temperaturen untersucht. Dabei hat sich gezeigt, dass das
 Phasenverhalten, das ein Anzeichen für die Stabilität der Mikroemulsion ist,
 weitgehend unabhängig ist von der Temperatur.

10

Beispiel 3

Dieses Beispiel zeigt jeweils Vergleichsmessungen mit und ohne PEG. Es wurde
 geprüft, ob es einen optimalen Bereich des EO Grades gibt, bei der eine
 Mikroemulsion gebildet wird. Um den EO Grad zu variieren, wurden entsprechend
 15 Mischungen von Tensiden mit verschiedenen EO Graden benutzt (Oleth-2, Oleth-5,
 Oleth-8 und Oleth-10).

Erfindungsgemäße Mikroemulsion (Prozentangaben in Gew.-%, bezogen auf
 Gesamtgewicht):

20	Paraffinöl	16,0 %
	Capric Caprylic Triglyceride	4,0 %
	Oleth-5	4,0 %
	Oleth-8	4,0 %
	PEG-8	28,8 %
25	Wasser	43,2 %

Die Mischung bildete eine homogene transparente Flüssigkeit.

Vergleichsversuch:

In einem Vergleichsversuch wurde das PEG-8 durch Wasser ersetzt. Der mittlere EO Grad des Tensids wurde von 2 bis 10 variiert. Es wurde keine Bildung von Mikroemulsionen beobachtet.

Patentansprüche:

1. Homogene, durchscheinende Mikroemulsion, die Polyethylenglykol enthält, dadurch gekennzeichnet, dass sie:

- 5 a) 1 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 50 Gew.-% einer wasserunlöslichen Flüssigkeit enthält;
- b) 1 bis 98 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%, eines Polyethylenglykols;
- c) 0 bis 97 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 60 Gew.-%, Wasser; und
- 10 d) 1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 15 Gew.-%, eines Tensids mit der allgemeinen chemischen Formel:



in der R für einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 22 C-Atomen steht, vorzugsweise mit 12 bis 18 C-Atomen, oder für einen Alkylphenol- oder Polyalkylphenolrest mit 4 bis 16 Alkyl-C-Atomen,

15 in der R' für H oder CH₃ oder eine Mischung davon steht, vorzugsweise für H, und in der n eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 20 bedeutet,

wobei alle Angaben in Gew.-% bezogen sind auf das Gesamtgewicht der Mikroemulsion.

20 2. Mikroemulsion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis Polyethylenglykol : Wasser im Bereich von 99 : 1 bis 30 : 70 liegt.

3. Mikroemulsion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserunlösliche Flüssigkeit weniger als 50 Vol.-% der Mikroemulsion beträgt und
25 das Volumenverhältnis wasserunlösliche Flüssigkeit zu Tensid mindestens 2,0 beträgt.

4. Mikroemulsion nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyethylenglykol eine Molmasse im Bereich von
30 150 bis 35 000 g/mol, bevorzugt von 200 bis 800 g/mol, besitzt.

5. Mikroemulsion nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente a), der wasserunlöslichen Flüssigkeit, Öle, Kohlenwasserstoffe, bevorzugt Mineralöl oder Polydecene,

Triglyceride, bevorzugt natürliche Öle und/oder Ester, bevorzugt Stearate, Palmitate und Myristate enthält.

6. Mikroemulsion nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 5,
5 dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente d) ein Tensid ausgewählt aus nicht-ionischen, kationischen, anionischen und amphoteren Tensiden enthält.

7. Mikroemulsion nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie als nicht-ionisches Tensid Dimethylaminoxide, ethoxylierte Rizinusöle, Poloxamer,
10 Alkylpolyglucoside, Fettsäuresorbitolester, Fettsäurepolyglyceryolester, ethoxylierte Fettsäurepolyglycerolester, Fettaminethoxylate, Fettsäuremonoethanolamidethoxylate, Glycerinmono- und -diestern von Fettsäuren und/oder Phosphorsäuretriester enthält.

- 15 8. Mikroemulsion nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie als anionisches Tensid Phosphorsäuremonoester, Phosphorsäurediester, Alkylsulfate, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Alkylpolyglykoethersulfate, bevorzugt Natriumlaurethsulfat, Alkylamidopolyglykoethersulfate, Alkylpolyglykoethercarboxyate, Alkylpolyglykoethersulphosuccinate und/oder
20 Fettsäureisethionate enthält.

9. Mikroemulsion nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie als amphoterer Tensid Acylglutamate, Alkylamidopropylbetaine, bevorzugt
Cocoamidopropylbetain, Fettsäuremethyltauride, Fettsäuresarcoside und/oder
25 Amphoacetate enthält.

10. Mikroemulsion nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente a) in der Mikroemulsion mit einem Solubilisierungsgrad S von größer oder gleich 0,8, bevorzugt größer oder gleich 1,5,
30 solubilisiert ist.

11. Mikroemulsion nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich einen Elektrolyt enthält.

12. Mikroemulsion nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich polare organische Verbindungen, bevorzugt Hydroxyverbindungen und/oder Polyhydroxyverbindungen, besonders bevorzugt Glycerin, Propylenglykol, Ethanol und/oder Isopropanol enthält.

5

13. Verwendung einer Mikroemulsion nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 12 für kosmetische Formulierungen.

14. Verwendung einer Mikroemulsion nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 12 für Reinigungsmittel.

10

Zusammenfassung

Homogene Mikroemulsion enthaltend Polyethylenglykol

- 5 Eine Homogene, durchscheinende Mikroemulsion enthält
- a) 1 bis 70 Gew.-% einer wasserunlöslichen Flüssigkeit;
 - b) 1 bis 98 Gew.-% eines Polyethylenglykols;
 - c) 0 bis 97 Gew.-% Wasser; und
 - d) 1 bis 20 Gew.-% eines Tensids

10

Die Mikroemulsion ist thermodynamisch stabil und eignet sich bevorzugt zum Herstellen von kosmetischen Mitteln, bevorzugt von Badeöl, oder von Reinigungsmitteln.